

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-153857

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/004  
G03F 7/031

(21)Application number : 10-265205

(71)Applicant : E I DU PONT DE NEMOURS &  
CO

(22)Date of filing : 18.09.1998

(72)Inventor : FELTEN JOHN JAMES

(30)Priority

Priority number : 97 936485 Priority date : 18.09.1997 Priority country : US

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION ASSISTED BY HEAT AND ITS METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease or remove edge curl and also to increase the possible height of fine lines after baking, by incorporating a mixture of finely pulverized electric conductive or dielectric particles with an org. medium containing an acrylic monomer, a photoinitiator, a heat-assisted catalyst and an acidic acryl polymer, and dispersing the particles in the org. medium.

SOLUTION: The compsn. contains a mixture of (a) finely pulverized conductive or dielectric particles and (b) an org. medium containing (1) at least one kind of acrylic monomer, (2) a photoinitiator, (3) a heat-assisted catalyst and (4) an acidic acryl polymer. The fine particles are dispersed in the org. medium. In the single printing process to form fine lines on a substrate, a paste having a proper paste viscosity is deposited in an enough amt. to form a sintered pattern having 4 to 20  $\mu\text{m}$  thickness to cover the area where a pattern is to be formed on the substrate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other  
than the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3113636

[Date of registration] 22.09.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-153857

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>G 0 3 F 7/004  
7/031

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/004  
7/031

5 0 1

審査請求 有 請求項の数18 OL (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-265205

(22)出願日 平成10年(1998)9月18日

(31)優先権主張番号 08/936,485

(32)優先日 1997年9月18日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390023674

イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
アンド・カンパニーE. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANYアメリカ合衆国、デラウェア州、ウィルミ  
ントン、マーケット・ストリート 1007

(72)発明者 ジョン ジェームズ フェルテン

アメリカ合衆国 27516 ノース カロラ  
イナ州 チャペル ヒル シダー ラン  
レーン 615

(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外3名)

(54)【発明の名称】 熱に補助された光感受性組成物およびそれについての方法

(57)【要約】

【課題】 エッジ・カールを減少あるいは除去し、一方微細な線の達成できる高さを12マイクロメートル以上とすることができる熱補助された感光性組成物およびその使用法の提供。

【解決手段】 (a) 微細に分割された電気導電性または誘電性粒子であり、その粒子が、(b) (1) 少なくとも1つのアクリル系モノマーと、(2) 光開始系と、(3) 熱補助触媒と、(4) 酸性アクリル系ポリマーとを含み、有機媒質中に分散されている混合物を有する感光性厚膜組成物。本発明はその使用のための単一印刷プロセスにさらに関する。

(2)

特開平11-153857

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 感光性厚膜組成物であって、前記組成物が、

- (a) 微細に分割された電気伝導性または誘電性粒子と；
- (b) (1) 少なくとも1つのアクリル系モノマーと；
- (2) 光開始系と；
- (3) 熱補助触媒と；
- (4) 酸性アクリル系ポリマーとを含む有機媒質との混合物を含み、前記粒子を前記有機媒質中に分散させることを特徴とする感光性厚膜組成物。

【請求項2】 有機溶媒をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 スクリーン印刷に好適なペースト稠度を有することを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 請求項2に記載の組成物から蒸発により前記有機溶媒が除去された層を有することを特徴とする感光性導電性テープ。

【請求項5】 前記導電性または誘電性粒子が3つのモードを有する粒子の組合わせであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項6】 前記3つのモードを有する導電性粒子が、約10:3:1から4:2:1の範囲にある、最も大きなものから最も小さなもののまでの体積比を有することを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 前記導電性または誘電性粒子が粒子の2つのモードを有する組合わせであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 前記2つのモードを有する導電性粒子が、約4:1から1:1の範囲にある大きなものから小さなもののまでの体積比を有することを特徴とする請求項5に記載の組成物。

【請求項9】 前記導電性粒子が金または銀であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 組成物全体を基準として50～88重量%の微細に分割された電気伝導性または誘電性粒子、および12～50重量%の有機媒質を含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 金属酸化物またはガラスあるいはそれらの混合物で構成される無機結合剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項12】 可塑剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 無機結合剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項14】 分散剤をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項15】 前記熱補助触媒が1, 1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項16】 基板上の微細の導電体線の形成のための単一印刷プロセスであって：

- a. 基板上のパターン形成される区域を覆うために、請求項3に記載のペーストを、4から20マイクロメートルの厚さを有する焼結されたパターンを生成するのに充分な量だけ、付着させる工程と；
- b. 熱誘起された部分的な重合を発生させ、および同時に前記溶媒を除去するのに充分な温度においてペーストを乾燥する工程と；
- c. 化学線に対してパターン状に前記乾燥されたペーストを画像に沿ってさらして潜像を形成する工程と；
- d. 前記パターン形成されたペーストを熱処理して、プリントの露光領域において架橋することをもたらすさらなる重合を誘起して、露光領域が現像液中で不溶性になる工程と；
- e. 好適な現像液中で前記パターン形成されたペーストを現像して、前記パターン形成されたペーストの未露光領域を洗い流す工程と；
- f. 前記パターン形成されたペーストを焼結する工程とをこの順序に具えたことを特徴とする印刷プロセス。

【請求項17】 基板状に微細な導電体の線の形成のためのプロセスであって、前記プロセスが：

- a. 請求項4に記載のテープを付着して基板上のパターン形成される区域を覆う工程と；
- b. 化学線に対してパターン状に前記テープを画像に沿ってさらして、潜像を形成する工程と；
- c. 前記テープを熱処理して前記テープの露光領域において架橋することをもたらすさらなる重合を誘起して、露光領域が現像液中で不溶性になる工程と；
- d. 好適な現像液中で前記テープを現像して、前記テープの未露光領域を洗い流す工程と；
- e. 前記テープを焼結する工程とをこの順序に具えたことを特徴とするプロセス。

【請求項18】 工程a. の後に前記テープが熱誘起される部分的な重合をもたらすのに充分な温度において熱処理されることを特徴とする請求項17に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱に補助された触媒を有する改善された感光性厚膜組成物に関する。本発明はさらに前記組成物を利用する単一の印刷プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】厚膜導電体組成物を光パターン形成することは、高密度回路に見いだされる非常に微細な線(3mil以下の線/間隔ピッチ)を達成するために長い間用いられてきた。残念ながら、光パターン形成法で実現される線の厚さすなわち高さはむしろ現在まで低いままである。感光方法に用いられる組成物中に見いだされる

(3)

特開平11-153857

金属粉末は不透明であるので、その表面の真下で架橋を達成するためには表面は過剰露光でなければならない。その過剰露光がアンダーカット(undercut)およびエッジ・カール(edge curl)の現象をもたらす。露光時に、パターン形成された印刷物の頂部表面の幅が下にある領域よりも大きく、その結果、現像中にパターン形成されたエッジにアンダーカットが生じ、そしてパターン形成された印刷物が高温において焼結されるときに引き続いてエッジ・カールが生じる。

【0003】さらに説明すると、エッジ・カールおよびアンダーカットの問題は強度の表面重合に起因し、その重合はUV光を強く吸収する微粒子相を有する光パターン形成されるフィルムにおいて発生する。アクリルモノマーが重合の間に数パーセント以上(18%ほど)収縮するので、頂部表面のみが重合するフィルムは2つのことを行うようになる。第1に、その表面においてモノマーが強く架橋することになる。第2に、重合した層の直下にあるモノマーが重合した層の境界へ移動し、そこで移動したモノマーは境界において部分的に重合した材料と反応する。したがって、重合した領域の直下の領域がモノマーが消耗されるようになり、フィルムの重合の前面の直下にある領域が現像中により迅速に洗い流される原因となる。しかし、架橋した頂部領域およびモノマーが消耗されなかった境界より下のフィルムの領域の双方はよりゆっくり洗い流される。これにより、パターン形成された造作のエッジにおいて、重合境界とフィルムの重合しなかったより深い部分との間の点において、洗い流される空隙が生じる。実際、フィルムエッジの頂部および基部領域がこの折り目すなわち空隙によって切り離されているので、焼成の間に2つの領域が別個に焼結し、頂部領域を上方に引き離すことを可能にする。エッジ・カールが上方を向くのは、フィルムの表面領域が最も密に重合されており、かつ最も濃厚な濃度のモノマーを有しているからであると信じられる。フィルムの頂部層の有機物の含有率がより高いので、それはより低い金属含有率を有し、および焼成中に表面より下のより高い金属含有率の領域よりも大きく収縮する。これは、バイメタル板すなわちサーモスタットに類似した状況を与える。1つの層が他方より大きく収縮すれば、フィルムはその方向、たとえば上方、にカールする。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】もし露光されたフィルムの表面の近くでの過剰な架橋を十分に減少させることができれば、原理的には、露光されたフィルムの真下の弱い領域が無くなり、したがってアンダーカットあるいはエッジ・カールも無くなる。たとえば、UV光に対するより少ない露光量を有する金フィルムにおいて、より大量に露光されるフィルムに比較して、エッジ・カールが減少することが実証されている。より少ない露光量を用いることの問題点はより微細な造作が失われて、それ

により、露光量が減少するにつれて解像度およびエッジ精細度の双方ともに劣化する。本発明はこの問題に対する解決策を提供する。それゆえ、本発明はエッジ・カールを減少あるいは除去し、一方、同時に微細な線の達成可能な高さを焼成後に12マイクロメートルより大きく増大させ、かつ高品質のパターンを生成するのに必要な紫外光に対する露光の強度を実質的に減少させる。これは新規の組成物およびプロセスによって達成され、そこでは組成物中の熱補助触媒の使用により光に印刷される層を完全に貫通させる必要が無い。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は感光性厚膜組成物に関し、前記組成物が：

- (a) 微細に分割された導電性または誘電性粒子と；
- (b) (1) 少なくとも1つのアクリル系モノマーと；
- (2) 光開始剤系と；
- (3) 熱補助触媒と；
- (4) 酸性アクリル系ポリマーとを含む有機媒質との混合物を含み、前記微粒子を前記有機媒質に分散させる。

【0006】本発明は、基板上の微細な線の形成のための単一印刷プロセスにさらにに関して、前記プロセスは：

- a. 基板上のパターン形成される区域を覆うために、4から20マイクロメートルの厚さを有する焼結したパターンを生成するのに充分な量だけ、請求項3に記載のペーストを付着する工程と；
- b. 部分的な熱誘起重合を発生させ、および同時に溶媒を除去するのに充分な温度において、前記ペーストを乾燥する工程と；
- c. 化学線に対してパターン状に前記乾燥されたペーストを画像に沿ってさらして潜像を形成する工程と；
- d. 前記パターン形成されたペーストを熱処理し、印刷物の露光区域に架橋をもたらすさらなる重合を誘起して、その露光区域が現像液に不溶性になるようにする工程と；
- e. 前記パターン形成されたペーストを適当な現像液中で現像して、前記パターン形成されたペーストの未露光区域を洗い落とす工程と；
- f. 前記パターン形成されたペーストを焼結する工程とをこの順に具える。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の方法と組合わされた新規組成物は、エッジ・カールおよびアンダーカットを減少あるいは除去する。本発明の一つの形態は、実質的に微粒子の充填を改善しかつ光の貫通を高める改良された粒子サイズの選択にあるとされる。最適化された粒子サイズのさらなる恩恵は、パターン形成する前のフィルムの必要な厚さの減少である。産業において今日用いられる好ましい粒子サイズ分布(PSD)は平均2から3マイ

(4)

特開平11-153857

クロメートルの単一のモード(monomodal)であり;単一のモードを有するPSDを有するより小さな粒子は光を過剰に吸収し、そして光重合を妨害する。2から3マイクロメートルのPSDに対してさえ、フィルムを貫通しそしてフィルム中のモノマーの適切な重合を達成するために、強度の露光が必要である。これは完成した線の厚さが6マイクロメートル以下の場合に、高い解像度および良好なエッジ精細度を与える。本発明に必要な金属粉末により形成されるフィルムの不透明性が、厚さの増加にしたがってより迅速に増大するエッジ・カールをもたらす、8から9マイクロメートルの焼成された厚さにおいて亀裂の発生を伴う。所望の厚さが5から6マイクロメートルより大きいフィルムは、フィルム全体にわたる光重合に依存できない。本発明は単一のモードを有するサイズ分布を好まない。多くの種類の金または銀の粉末、あるいは他の電導性または誘電性固体、好ましくは球状粒子、が本発明を実施する際に用いられる。多くの種類が混合されて好ましい粒子サイズ分布を達成してもよい。実際、記載されるアプローチは任意の固体系に利用可能であり、組成物の光重合を妨害する程度まで光を吸収する有機レジストの固体充填剤を提供する。好ましい組成物は3つのモード(trimodal)の粉末の電気伝導性配合物の使用を含み、ここで粒子サイズは注意深く選択される。すなわち、組成物中に見いだされる最も大きな粒子の平均粒子サイズは8マイクロメートルまでであるとともに、好ましいサイズは少なくとも3マイクロメートルである。次に大きなサイズは好ましくは最も大きなもののサイズの2分の1から8分の1までであるとともに、最も小さな分画は好ましくは第2の分画の大きさの2分の1から8分の1である。各分画(大:中:小)の体積の関係は好ましくは体積で10:3:1から4:2:1の範囲である。粉末粒子サイズの別の選択肢は、2つのモード(bimodal)の粒子サイズ分布を有する組成物であり、大きな粒子(3から8マイクロメートルのPSD)および小さな粒子(0.4から4マイクロメートルPSD)の混合物のようなものである。本発明の2つのモードを有する組成物の好ましい範囲は4:1から1:1の範囲にあるが、より好ましくは2つのモードを有する混合物のより小さな粒子はより大きなもののサイズの約3分の1の体積である。たとえば5マイクロメートルの大きさの粒子が用いられたならば、そのときのより小さな粒子は好ましくは0.6から2.5マイクロメートルである。2つのモードを有するアプローチを用いることの利益は、より高い固体の充填およびより良好なレオロジー的制御の点に関して、3つのモードを有する粒子サイズ分布の利益ほどには大きくない。しかし全体的な性能に関して、単一のモードを有する粒子サイズ分布よりは2つのモードを有するアプローチが好ましい。無機固体と呼ばれる微細に分割された電気伝導性または誘電性固体は組成物の50から88重量%を構成し、好

ましい範囲は誘電性固体については50~60重量%であり、銀粒子については65~78重量%であり、および金粒子については78~88重量%である。

【0008】線の形成に対して満足のいくパターンを形成するために、フィルム全体にわたって重合する必要はない。標準的なフォトレジストが下にある銅ホイルを保護してエッチングされた銅回路を形成するのとはほぼ同じ方法で、露光された物質の安定な最上層が下にある未重合のフィルムを保護する。さらに、多重モード(multimodal)を有する粒子サイズ分布が意外な量の光がフィルムを貫通することを可能にすることを計算が示した。これは、より小さな粒子をより大きな粒子の間の空隙を充填するのに用い、主要な分画としてより大きなPSD材料を用いることを基盤とする。より小さな粒子は、より大きな粒子の上方および下方の別な方法では占拠されない空間を占拠する傾向があり;これらの粒子は有効な光吸収に寄与しない。なぜなら、事実上、それらより小さな粒子はより大きな粒子の影を占拠するからである。より高い固体充填も同様に発生して、それが所定の金属含有量のために必要な厚さを減少させる。次に下にある層を光から隠すより大きな粒子の不透明性によって光に対して暴露されない下にある層を、組成物中の熱触媒を用いてさらに硬化させる。熱触媒はフィルムの全体にわたって実行される反応をもたらす、それによってフォトレジストは部分的に架橋されるが依然としてアルカリ性洗浄溶液に可溶性のままである。フィルムを紫外光に対してさらすプロセスにおいて、紫外光エネルギーのかなりの部分はモノマー分子が他のモノマー分子と反応して2量体または比較的到低分子量のオリゴマーになることをもたらすことに用いられる。残存の紫外光エネルギーの多くは2量体が他の分子と反応して3量体およびオリゴマーになることに用いられる。この時点において、フィルムは依然として炭酸塩に可溶であるが、少量のさらなる重合がフィルムを有意の程度まで架橋し、そして不溶性になることをもたらす。ここに記載されるプロセスにおいて、モノマーを含有するポリマーフィルムのこの性質は、過度に表面層を重合させしたがって過度のエッジ・カール/アンダーカットをもたらす大量の紫外光を用いることなしに、高解像度を生成するための適切な架橋を可能にするために用いられる。架橋の作業の大部分が熱的に行われるので、比較的少量の紫外光暴露が露光区域を不溶化するために必要である。これが大量のモノマーのフィルム表面に対して移動することを防止し、それによって、フィルムがモノマーを消費させた表面の真下の区域におけるエッジにおけるアンダーカットと同様にエッジの変形(“エッジ・カール”)を減少する。熱補助触媒は、好ましくは数分から半時間にわたって高温におけるエージングにより活性モノマー部位の70%までの反応を可能にするのに十分な濃度のフリーラジカル触媒である。典型的には組成物の有機媒質部分の0.3から

(5)

特開平11-153857

1. 2重量%が触媒であり、0.4から1.0重量%が好ましい。熱補助触媒の例は、Vazo（登録商標）88（1, 1'-アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル）、Vazo（登録商標）64（2-メチル、2, 2'-アゾビスプロパニトリル）およびVazo（登録商標）52（2, 4-ジメチル、2, 2'-アゾビスペンタニトリル）であり、すべての製品はイー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー（E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE）から入手可能である。

【0009】10から33重量%および好ましくは15から30重量%の組成物の全有機物部分（15から25重量%が好ましい）が、“モノマー類”すなわち低分子量のアクリル酸エステル（典型的には3000原子質量単位（A. U.）未満、好ましくは1000原子質量単位（A. U.）未満）で構成され、前記エステルは通常、4官能性、2官能性または単官能性モノマーと組合わされてもよい3官能性である。ここで規定される“3官能性”は3個のアクリレートまたはメタクリレート基を含有するエステルである。たとえば、“TEOTA 1000”は単一の純粋な組成物ではないが、アクリレートとトリメチロールプロパンの間に数個のエチレンオキシド部分を有するトリメチロールプロパンのアクリレートエステルである。“TEOTA 1000”はエチレンオキシド、トリメチロールプロパンおよびアクリル酸を反応させることにより生産され、1000の平均分子量を有する。同様に“TMPTA”は3グラム分子のアクリル酸によりエステル化された1分子のトリメチロールプロパンで構成され、トリメチロールプロパントリアクリレート（エチレンオキシドが付加されていない）を形成する。ラウリルアルコールとメタクリル酸とのエステル（ラウリルメタクリレート）をモノマーへの付加物として用いてもよい。この付加物が架橋を減少し、そして分子量を限定する（唯一の官能基、それゆえ架橋がそれほど広範囲でない）ので、フィルム表面の有機物の量が減少することが期待される。

【0010】乾燥したフィルムを結合させるのに用いられ、および厚膜ペーストに粘性を添加するポリマー成分はメタクリル酸メチルおよび遊離のメタクリル酸の共重合体である。メタクリル酸メチルに対するメタクリル酸の好ましい比は5:1と3:1の間である。典型的には、もしポリマーのモノマー単位の15%未満がメタクリル酸ならば、そのポリマーは炭酸塩溶液中での現像を可能にするためには不十分な水溶性となるであろう。もし30%超がメタクリル酸ならば、そのポリマーは水溶性が高くなりすぎて、そして非常に容易に洗い落とされる傾向がある。分子量（MW）に関しては、スクリーン印刷される光パターン形成可能なペーストにおいては低分子量が有利である。なぜならそれが低粘性の溶液を形成するからである。これらの組成物は高い樹脂含有量が

必要であり、そして低分子量が樹脂および無機固体双方の高度の固体充填を含む印刷可能な組成物を容易に可能にする。低MW樹脂を用いるフィルムは高MWポリマーを用いるフィルムよりも脆い傾向があるので、テープ・オン・サブストレート（tape-on-substrate）（TOS）組成物はB. F. Goodrich XPD-1034のような高MW樹脂を用いる傾向がある。これらの材料は低固体スリップからキャストされるので、レオロジー的特性に関する高度の固体充填の効果は適用されない。より高いMWは、より脆くなく、およびXPD-1234よりも容易に曲げることに耐えることができるフィルムを与える。

【0011】メタクリル酸メチルは焼損される必要のある厚膜中で使用される組成物において好ましい。その理由はメタクリル酸メチルはきれいにかつ比較的低温度において焼損するからである。特に窒素焼成において、メタクリレート製のフィルム対アクリレート製フィルムの焼損における差を見ることができる。実際問題として、アクリレートは、より速い露光時間のために用いられる。

【0012】本発明における使用に対して適切な光開始系は、熱的には不活性であるが185℃以下で化学線に対する暴露時にフリーラジカルを生成するものである。典型的には、光開始系は有機媒質の約3から9重量%、好ましくは5から7重量%を構成する。これら光開始系は、共役した炭素環系中に2つの環内炭素原子を有する化合物である置換または無置換の多核キノン類、たとえば9, 10-アントラキノ、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントレンキノ、ベンズ（a）アントラセン-7, 12-ジオン、ナフトセン-5, 12-ジオン、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、1, 4-ジメチルアントラキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、レテンキノ、7, 8, 9, 10-テトラヒドロナフトセン-5, 12-ジオン、および1, 2, 3, 4-テトラヒドロベンズ（a）アントラセン-7, 12-ジオンを含む。同様に有用な他の光開始剤は、いくつかは85℃位に低い温度において熱的に活性ではあるが、米国特許第2, 760, 863号に記載され、そしてベンゾイン、ヒバロイン、アシロインエーテル（たとえばベンゾインメチルエーテルおよびベンゾインエチルエーテルなど）のようなビシナルケトアルドニルアルコール； $\alpha$ -メチルベンゾイン、 $\alpha$ -アリルベンゾインおよび $\alpha$ -フェニルベンゾインを含む $\alpha$ -炭化水素置換芳香族アシロインを含む。米国特許第3, 427, 161号、米国特許第3, 479, 185号および米国特許第3, 549, 367号において開示されているようなフェナジン、オキサジンお

(6)

特開平11-153857

よびキノン類の染料、ミヒラズケトン(Michler's ketone)、ベンゾフェノン、ロイコ染料を含む水素供与体を伴う2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール二量体、およびそれらの混合物と同様に、米国特許第2, 850, 445号、米国特許第2, 875, 047号、米国特許第3, 097, 096号、米国特許第3, 074, 974号、米国特許第3, 097, 097号、および米国特許第3, 145, 104号に開示されている光還元可能な染料および還元剤を開始剤として用いることができる。光開始剤および光抑制剤に対して同様に有用なものは米国特許第4, 162, 162号に開示されている増感剤である。

【0013】本発明において用いることのできるガラスフリットは無機結晶製微粒子の焼結を助け、そしてセラミック固体の融点温度より低い融点温度を有する任意のよく知られている組成物であってもよい。しかしながら、デバイスの適切な気密性を得るために無機結合剤のガラス転移温度( $T_g$ )は550~825℃であることが好ましく、さらにより好ましくは575~750℃である。もし550℃の下で溶融が行われるならば、おそらく有機物が封入されて、そして有機物の分解により誘電性層においてプリスター(blister)を形成する傾向になるであろう。一方、825℃を越えるガラス転移温度は、銅メタライゼーション(metallization)と一致する焼結温度(たとえば900℃)が用いられたときに、多孔性誘電体を生成する傾向がある。

【0014】最も好適に使用されるガラスフリットは、ホウケイ酸鉛フリット、ビスマス、カドミウム、バリウム、カルシウムおよび他のアルカリ土類のホウケイ酸塩フリットのようなホウケイ酸フリットである。そのようなガラスフリットの調製はよく知られており、そしてたとえば、構成成分の酸化物の形態のガラスの構成成分と一緒に溶融する工程、および前述の溶融組成物を水に注ぐことあるいは他の方法で速やかに冷却して、さらに粉碎することによってフリットを形成する高度に歪みのかかった粒子を生成する工程で構成される。もちろん、バッチ成分はフリット製造の通常の下で望む酸化物を与える任意の化合物であってもよい。たとえば、3酸化2ホウ素はホウ酸から得られるし、酸化バリウムは炭酸バリウムから生産される、などである。ガラスは好ましくは振動ミル(スウェコ・カンパニー(Sweco Co.))中で水で粉碎されて、フリットの粒子サイズを縮小させ、そして実質的に均一なサイズのフリットを得ることが好ましい。

【0015】その後、そのフリットは好ましくはセラミック固体と類似の方法にて加工される。フリットは微細なメッシュのスクリーンを通過させられ、より大きな粒子を除去する。なぜなら固体組成物は凝集物がない必要があるからである。セラミック固体のような無機結合剤は10 m<sup>2</sup>/g以下の表面積対重量比を有する必要がある。

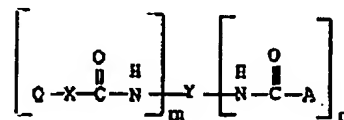
り、および好ましくは少なくとも90重量%の粒子が1~10マイクロメートルの粒子サイズを有する。

【0016】無機結合剤のd50(より大きな粒子およびより小さい粒子の双方の重量部が等しいとして規定される)がセラミック固体のそれ以下であることが好ましい。所定の粒子サイズのセラミック固体について、気密性を達成するために必要とされる無機結合剤/セラミック固体比は無機結合剤のサイズが減少するにつれて減少する。所定のセラミック固体-無機結合剤系に対して、もし無機結合剤のセラミック固体に対する比が気密性を達成するために必要とされるそれよりも著しく高いならば、誘電性層は焼成中にプリスターを形成する傾向がある。もしその比が著しく低ければ、焼成された誘電体は多孔性になり、したがって気密性がない。

【0017】分散剤を、有機ポリマーおよびモノマーによる無機物の効率的ぬれを保証するために用いてもよい。分散剤は、ポリマー結合剤が無機固体と会合するすなわちぬらすことを可能にして、凝集物のないシステムを与える。うまく用いられている分散剤は、“非水塗布系におけるABブロックポリマーの分散剤としての利用(Use of AB Block Polymers as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems)”エイチ・シー・ジャクバウスカス(H. C. Jakubauskas)、ジャーナル・オブ・コーティング・テクノロジー、58巻、736号、71-82頁に一般的に記載されている、A-B分散剤である。有用なA-B分散剤は、それぞれが参照によって本明細書の一部をなすものとする、米国特許第3, 684, 771号;第3, 788, 996号;第4, 070, 388号;および第4, 032, 698号および英国特許第1, 339, 930号に開示されている。好ましい種類のA-B分散剤は上の米国特許第4, 032, 698号に開示されているポリマー材料であり以下の構造で表わされる:

【0018】

【化1】



【0019】ここで、Qは:

- アクリル酸またはメタクリル酸の1~18個の炭素原子を有するアルカノールとのエステル;あるいは
- スチレンまたはアクリロニトリル;あるいは
- エステル部分が2~18個の炭素原子を有するビニルエステル;のセグメントを有する重合体または共重合体であり;Xは連鎖移動剤の残基であり;Yはジ、トリまたはテトライソシアナート遊離基のイソシアナート基の除去後の残基であり;Aは、反応前の存在として5~14のpKa値を有する塩基性遊離基またはそれらの塩の残基であり;およびmおよびnは1、2または3で

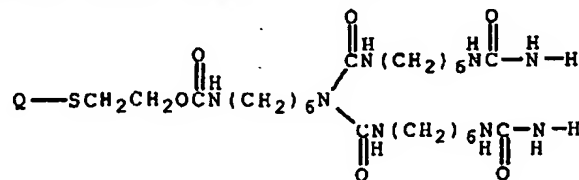


特開平11-153857

【0020】この種類の特に好ましい要素は、以後A-

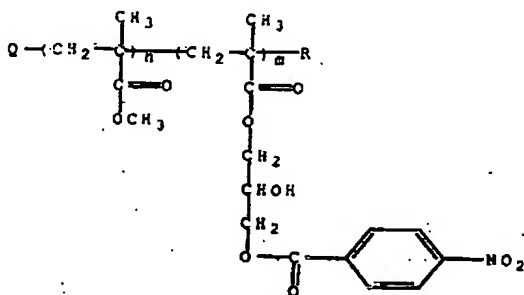
【0021】

【化2】



【0023】

【化3】



【0025】溶媒、モノマー、ポリマー、開始剤、必要に応じて安定剤、分散剤、可塑剤および少量の他の成分の組み合わせを有機媒質と呼ぶ。有機媒質は厚膜組成物の約12から50重量%を構成する。有機媒質はまず何よりもその中で適切な安定度で固体を分散されるものでなければならない。第2に、有機媒質のレオロジー的性質は、分散物に良好な塗布的性を与えるようなものでなければならない。感光性厚膜組成物は典型的には希薄炭酸塩水性溶液に可溶のアクリル樹脂を用いる。溶媒の混合物であってもよい有機媒質中の溶媒成分が選択されて、そこでポリマーの完全な溶液を得るようにし、かつ大気圧において比較的低いレベルの熱を適用することによって分散液から溶媒が蒸発することを可能にするのに十分な揮発性を有するようにする。加えて、溶媒は、熱触媒を除く有機媒質中に含有される他のいかなる添加物の沸点および分解温度より低い温度で蒸発しなければならない。したがって、100℃より低い温度で容易に蒸発することができる溶媒が、最も頻繁に用いられる。そのような溶媒は、2, 2, 4-トリエチルペンタン-1, 3-ジオール、モノイソブチレートおよびエチレンジ

【００２６】支持体フィルム上に塗布されたときに、本発明の感光性組成物は、“テープ”と呼ばれる。これらのテープにおいて、ロール形態で保存されたときに感光性層と支持体の反対側の表面との間の粘着を防止するために、除去可能なカバーシートにより感光性層を保護することが必要であるか、あるいは非常に望ましい。画像を形成する露光の間、基板に積層した層を除去可能な支持体フィルムを用いて保護して、その層と光ツールの間の粘着を防止することもまた望ましい。

【0027】光重合可能な組成物は約0.001から0.010インチ(約25から250マイクロメートル)以上の乾燥塗膜厚さにおいて支持体フィルム上に塗布される。好ましくは温度変化に対して高度の寸法安定性を有する好適な剥離可能な支持体が高分子材料(たとえばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ビニ

(8)

特開平11-153857

ルポリマー、およびセルロースエステル)で構成される広範なフィルムから選択され、その支持体は0.0005インチ(13マイクロメートル)から0.008インチ(〜200マイクロメートル)以上までの厚さを有してもよい。もし露光が剥離可能な支持体を除去する前に行われることになっているならば、それ支持体は、もちろん、その上から入射する化学線のかんりの部分を透過させなければならない。もし剥離可能な支持体が露光より先に除去されるならば、前述の制限は適用されない。特に好適な支持体は、約0.001インチ(〜25マイクロメートル)の厚さを有する透明なポリエチレンテレフタレートのフィルムである。

【0028】組成物が除去可能な保護カバーシートを含有せず、しかもロール形態で保存されることになっているときには、剥離可能な支持体の反対側はそこにワックスまたはシリコンのような材料の薄い剥離層を塗布して、光重合可能な層との粘着を防止することが好ましい。あるいはまた、塗布された光重合可能な層に対する粘着力を、塗布されるべき表面を炎処理することまたは電気放電処理することにより優先的に増加させてもよい。

【0029】好適な除去可能な保護カバーシートは、使用されるときには、上述の高分子物質フィルムと同一の群から選択されてもよく、および同一の広範な厚さを有してもよい。厚さ0.001インチ(〜25マイクロメートル)のポリエチレン製カバーシートが本質的に好適である。上述のような支持体およびカバーシートは、使用に先立つ保存の間、光重合可能なレジスト層に対する良好な保護を提供する。有機物に対する無機固体の比は、無機固体の粒子サイズ、有機成分および無機固体の表面の前処理に依存する。粒子が有機シランカップリング剤で処理されるときには、有機物に対する無機固体の比を増大させることができる。より低いレベルの有機物を使用して焼成の欠陥を最小化することが好ましい。有機物に対する無機物の比を可能な限り高くすることが特に重要である。本発明における使用に好適な有機シランは、一般式 $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ に該当するものであり、ここで $\text{R}'$ はメチルまたはエチルであり、 $\text{R}$ はアルキル、メタクリルオキシプロピル、ポリアルキレンオキシドまたはフィルムの有機マトリックスと相互作用できる他の有機官能基から選択される。

【0030】一方、分散物が厚膜ペーストとして付着されるときには、好適なレオロジー的調整およびより低い揮発製の溶媒の使用をとまって慣用の厚膜有機媒質を用いることができる。

【0031】本発明の組成物が厚膜フィルム組成物として調合されるときには、それらは通常スクリーン印刷を用いて基板に付着される。したがって、それら組成物は適切な粘性を有して、容易にスクリーンを通過できるようにしなければならない。レオロジー的特性が第1に重

要なものであるとはいえ、有機媒質は好ましくは基板に対する固形分の好適なぬれ性、良好な乾燥速度、乱暴な取り扱いに耐えるのに十分な乾燥フィルムの強度および良好な焼成特性を与えるように調合される。焼成された組成物の満足のいく外観もまた重要である。

【0032】分散物中の無機固形物に対する有機媒質の比は大きく変化することができ、および分散物が付着されることになっている態様および用いられる有機媒質の種類に依存する。通常良好な付着量を達成するためには、分散物は50〜90重量%の固体および50〜10重量%の有機媒質を相補的に含有する。前記分散物は通常半流動体の稠度であり、一般に“ペースト”と呼ばれる。

【0033】ペーストは3本ロール練り機により慣用的に調製される。ペーストの粘度は典型的には25〜200パスカル・秒の範囲内である。用いられる有機媒質(ビヒクル)の量と種類は主として最終的に望まれる調合物の粘度および印刷の厚さにより決定される。

【0034】光重合可能な組成物がその本質的特性を保持する限りにおいて、たとえば、顔料、染料、熱重合抑制剤、定着剤、有機シランカップリング剤のようなもの、可塑剤、ポリエチレンオキシドのような塗布助剤などの、少量の他の成分が光重合可能な組成物中に存在できる。有機シランは、無機粒子の重量を基準として3重量%以下の量において特に有用である。処理された粒子は有機物に対するより低い要求量を有する。したがって、塗膜中の有機物の濃度を減少させることができ、それは焼成時のより容易な焼損をもたらす。有機シランは分散特性をも改善することができ、そして同等の気密性におけるより低い無機結合剤/セラミック固体比を可能にする。

【0035】感光性塗膜組成物は、たとえば基板に付着されたフィルムの形態における層、あるいはたとえばシルクスクリン印刷により付着されたペーストの形態における層の形成において、サーメットフィルムに適した基板に対して慣用的に付着される。ペーストとして付着されたときには充分な層が形成され、パターン形成されるべき区域を覆い、そして4〜20マイクロメートルの完成した焼結された層を与える。その層は次にいくつかの熱誘起される重合をもたらすのに、および同時にいかなる溶媒(もし存在すれば)をも除去するのに充分な温度(典型的には80〜120℃)において熱処理される。組成物がテープとして付着されるときには、上記の熱処理は最終用途の必要性に依存して必要であっても必要でなくてもよい。残るステップはペーストとしてあるいはテープとしてもたらされる層に対して同一であるので、溶媒を除いて、ペーストまたはテープをプロセス記載の残りの間“層”と呼ぶことにする。それ以後、層は化学線に対して画像に沿ってさらされ、化学線に対してさらされた区域および化学線に対してさらされなかった

(9)

特開平11-153857

区域を得る。

【0036】層は再び、現像液中で不溶性になる点のちょうど手前の点まで熱硬化される。このプロセスによって、比較的少ない量の化学線の暴露、たとえば紫外線露光、のみが充分にモノマーを重合して層を不溶化するのに必要であり、熱補助がないときに必要な量の3分の1以下が必要である。この性能増加は露光前および露光後に層を部分的に熱硬化することにより最大化される。露光前には、層は主としてダイマーおよびオリゴマーを形成すると推定される。分子量がモノマーよりも高いこれらはそれほど容易に表面に向かって移動しないと推定される。これは、アンダーカットおよびエッジ・カールを与える層の表面へのモノマーの過剰な拡散をもたらすことなく紫外線のより高い線量を可能にするように思われる。第2の露光後硬化が表面の真下のわずかに露光された区域においてさえ不溶化する点まで層を架橋する。これはアンダーカットを減少することにおいていっそう大きな利益を与える。後硬化温度(80から120℃)が境界層において部分的に重合した材料およびモノマーの相互移動および架橋をもたらす、層の最上部および底部とを密着させると推測される。これが残留する下にある層を保護する層の不溶性部分を深くする。層の露光されなかった区域は現像として知られる工程において除去される。水性現像の間に、0.3重量%から3.0重量%の炭酸ナトリウムを含有する全体として水性の溶液のような液体による典型的な現像時間以内の現像の間に、層は放射にさらされなかったそれらの区域において除去

されるが、さらされた部分は実質的に影響されない。現像は通常0.25から2分以内に行われる。露光されなかった領域は、熱硬化工程により部分的に重合しているが、全体として洗浄溶媒に可溶性のままであるのに充分に非架橋のまま残存しており、それゆえ現像の間に洗い落とされる。現像されパターン形成された層は次に典型的には500℃より高い温度において焼成される。

【0037】実施例を与えることにより本発明をさらに詳細に述べる。しかし、本発明の範囲はこれらの実施例によりいかなる面においても限定されるものではない。

【0038】

【実施例】以下の例において用いられる無機粉末は、ペースト調製の当該技術において熟練した調査者に知られていると期待される。処方における成分の精度はTAOBNを除いて+/-0.1%であり、それは全重量の0.001%までであり；したがって示される実際の総計は100.014%である。ペーストはペースト調製の当業者によく知られている技術を用いて調製された。スクリーン印刷は当業者によく知られている方法で行われた。

【0039】(実施例1)以下の調合物は、9マイクロメートルの高さまで印刷し焼成することができる2つのモードを有する金組成物に対するものである。わずかな銀粉末の添加はアルミニウムのワイヤ・ボンディング性能のために必要とされる。

【0040】

【表1】

組成	割合(重量)
Ektasolve DE アセテート	6.00%
ポリマーXPD-1234	6.06
(PMMA/MAA共重合体)	
Irgacure	0.36
Quantacure ITX	0.30
Quantacure EPD	0.30
ベンゾトリアゾール	0.35
TAOBN	0.003
トリエチレンオキシドトリアクリレート	3.40
(TEOTA-1000)	
トリメチロールプロパントリアクリレート	0.70
(TMPTA)	
粉碎されたCdO粉末	0.40
ガラス粉末、ホウケイ酸塩、無機結合剤	1.30
銀粉末、不規則な約6~9μm直径	0.70
金粉末、3から4μmの不規則な回転楕円状	40.00
金粉末、2.4μmの球状	40.00
Vazo-88フリーラジカル源	0.13

その金ペーストは、直交軸から22度離して取りつけられた1.1直径のワイヤを有する270メッシュのスクリーンを用いて印刷された。初期乾燥は100~110℃において15分間であって、150から450ミリジ

ュール/平方センチメートルにおける露光がそれに続いた。これ以後、実施例1について、溶媒を除く金ペーストを“フィルム”と呼ぶ。露光後に、第2の熱硬化(110~124℃において10から15分間)が用いられ

(10)

特開平11-153857

た。架橋の最適な程度は、未露光区域が現像する流体に可溶のままであるが、層が不溶性になる点に接近するようなものである。その点が層が不溶性になる点に接近するにしたがってフィルムの露光速度が増加し、かつアンダーカットおよびエッジ・カールの程度が減少する。現像はコンベア化されたスプレー装置内で行われ、そこでは露光され硬化されたフィルムが水性炭酸塩溶液を噴

霧され、水によるすすぎおよび高圧エアジェットによる風乾がそれに続いた。

【0041】試験結果は表2に要約され、それは露光前および露光後の双方の熱補助を用いて処理された部分の外観を要約する。

【0042】

【表2】

乾燥時間	温度 (°C)	15mJ/cm <sup>2</sup> 後硬化 における 分		処理の結果			
		露光 (秒)		硬化温度	エッジ カール	エッジ 鮮明度	60μmの 総間隔における 解像度
10	100	20	10	115	1	1.5	1
10	100	27	10	115	1	3	1
10	100	35	10	115	1	3	1
10	100	20	15	115	2	2	1
10	100	27	15	115	1	2	1
10	100	35	15	115	1	2	1
10	100	20	15	120	1	1	3
10	100	27	15	120	2	2	3
10	100	35	15	120	1	3	1
10	110	20	10	120	4	1	5
10	110	27	10	115	1	1	1
10	110	35	10	115	1	2	1
10	110	20	15	115	2	1	4
10	110	27	15	115	2	1	3
10	110	35	15	115	1	2	1
10	110	20	15	120	3	1	4
10	110	27	15	120	1	3	1
10	110	35	15	120	1	2	3

【0043】表の凡例：

エッジの鮮明度：1は非常に鮮明、5は激しく侵食されている；

エッジ・カール：おおそマイクロメートル単位で1から5；

解像度：1は20マイクロメートルの線を分離する、および5は60マイクロメートルの線を不十分に分離する。

【0044】解像度の低下は大部分は線状の洗浄のためである。

【0045】（実施例2-5）これはハンダ可能なPt／Ag系列であり；実施例2は2つのモードを有する粒子サイズ分布を有し、および3-5は本質的に3つのモードを有するものである。痕跡量の白金が添加されハンダの滲出を防止し、アルミニウムワイヤの結合を援助する。3つのモードを有するPSDはビヒクル含有量の減少を可能にする。

【0046】

【表3】

(11)

特開平11-153857

ペースト成分 明細	重量部			
	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ビヒクル (以下に記載される)	21	20	19	21.0
Eastman Texanol	0	1.4	3.7	3.6
ビスマスルテネート黄緑石	1.1	0.5	0.5	0.5
粉碎されたホウ化ニッケル	0.7	0.4	0.4	0.4
粉碎された酸化ビスマス	1.2	1	1	1.0
微細に粉碎された酸化ビスマス	1.2	1	1	1.0
ガラスフリット	3.6	0	0	3.4
酸化亜鉛	0	0.3	0.3	0.5
5 $\mu$ m銀粉末	45.6	39.1	39.2	0
3.75マイクロメートル "P3011"	0	0	0	38
サブミクロン銀	0	7	7	6.8
球状銀粉末、1.5-2マイクロメートル	18	19	19	18.5
白金粉末、樹状	0.7	0.5	0.5	0.5
TEOTA 1000	5.3	5	3.9	3.8
TMTA	1.3	1	0.7	0.7
Bakor Thixatrol ST	0.2	0.2	0.2	0.20
1,1'-アゾビス-シクロヘキサンカルボニトリル	0.1	0.1	0.1	0.1

【0047】

【表4】

ビヒクル成分	重量部
Texanol 溶媒	52.2
ポリビニルプロパノール/酢酸ビニル乳化物	1.65
BFG XPD-1234	38.8
Irgacure	2.75
Quantacure ITX	2.3
Quantacure EPD	2.3

上記の材料はペースト調合の当業者によく知られている技術を用いて加工されて、ペーストを生産した。ビヒクルは以下のように調製された。溶媒および樹脂が添加され、そして樹脂中の水蒸気内容物を排出するために窒素被覆の下で30分間で110度まで加熱した。樹脂/溶媒溶液は次に70度まで冷却され、そして残りの成分を添加した。

【0048】光重合可能なペーストは以下のように作成した。有機成分と一緒に混合し、その後に無機成分を連続的に混合しながら、銀粉末を最後に添加することを用いて添加した。成分と一緒に十分に混合した後に、得られた混合物はロール練りされて条件のあった分散物を生産した（その15/8より良好なヘグマン(Hegman)粒ゲージによって証明される）。

【0049】そのペーストは325、280、230または200メッシュのスクリーンを用いた印刷された。325メッシュの印刷は焼成後に8~9マイクロメートルの厚さであり；280および230メッシュの印刷は9~11マイクロメートルの焼成されたフィルムを生成し；200メッシュの印刷は厚さ12マイクロメートル

の焼成されたフィルムを生成した。印刷後の乾燥は100度において15分間であった。露光は15ミリジュール/平方センチメートルにおいて15から30秒間および30mj/平方センチメートルにおいてその約半分の時間であった。焼成は850℃のピークにおける10分間を含む30分の炉プロフィール（炉の間接加熱室の加熱される部分において30分）にもとづくものであった。

【0050】用語集

Ektasolve DE アセテート：イーストマン・ケミカル(Eastman Chemical)製の溶媒/可塑剤  
 ポリマーXPD-1234：ビー・エフ・グッドリッチ(B. F. Goodrich)製のPMMA/MAA共重合体  
 Irgacure（登録商標）：デュボン(Dupont)から入手できる置換アセトフェノン  
 Quantacure ITX：デュボン(Dupont)から入手できるイソプロピル-イソキサントン  
 Quantacure EPD：デュボン(Dupont)から入手できる4-ジメチルアミノ安息香酸エチル  
 TAOBN：デュボン(Dupont)から入手できるフリーラ

(12)

特開平11-153857

## ジカル遮断剤

TEOTA-100: ポリエトキシ化されたトリメチロールプロパントリアクリレート、重量平均分子量1162

TMPTMA: サルトマー・カンパニー(Sartomer Co., West Chester, PA)から入手できるトリメチロールプロパントリメタクリレート、重量平均分子量338

粉砕されたCdO粉末: 3マイクロメートル未満のd50粒子サイズまで粉砕された酸化カドミウム

VAZO-88: イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー(E. I. du Pont de Nemours and Company)から入手できる1, 1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル

Texanol (登録商標): イーストマン・ケミカル (Eastman Chemical)から入手できるアルコール/エーテル/エステル溶媒

実施例2、3および4において用いられるガラスフリットは $\text{Bi}_2\text{O}_3$  77.5重量%、 $\text{PbO}$  7.5重量%および $\text{SiO}_2$  15重量%である。

【0051】サブミクロンの銀: 商標付きのプロセスによる1マイクロメートル未満の粒子サイズの銀沈殿物

Thixatol ST: ベイカー(Baker) から入手可能な水素化されたひまし油微結晶

P3011: 直径約3.75マイクロメートルの球形の銅